Zur Kenntnis

des

Trimethyltrimethylentrisulfons.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen

Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ernst Lomnitz

aus

Zabrze, Oberschlesien.

Heidelberg.

Universitäts-Buchdruckerei von J. Hörning.

1894.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0062

Ueber die Natur und das chemische Verhalten, sowie insbesondere die Isomerieverhältnisse der geschwefelten Aldehyde und ihrer Oxydationsprodukte, deren Deutung früher vergeblich versucht worden war, ist erst in jüngster Zeit, insbesondere durch die Arbeiten Baumann's, einige Klarheit verbreitet worden.

Noch bis vor wenigen Jahren wurden z. B. als reine Trithioaldehyde auch diejenigen Produkte angesehen, welche man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetaldehyd bei Gegenwart von Wasser (Weidenbusch, Annal. 66, 152) erhält, während dieselben thatsächlich, nach Baumann's Beobachtungen, im wesentlichen Gemenge verschiedener Oxyäthylidenmerkaptane (Ber. XXIII, 60 und 1869) sind. — Ausserdem glaubte man bis vor kurzem, dass neben dem monomolekularen Thioacetaldehyd Markwald's (Ber. XIX, 1826) drei Trithioacetaldehyde, von welchen die α- und β-Form von Klinger (Ber. XI, 1023) und eine γ-Modifikation von Marckwald (Ber. XIX, 1826) beschrieben worden sind, existierten. Auch waren in Uebereinstimmung damit durch Klinger (Ber. IX, 1895), Laurent (Annal. 37, 348), sowie Baumann und Fromm (Ber. XXII, 2605) drei anscheinend verschiedene Thiobenzaldehyde vom Bittermandelöl abgeleitet worden.

Nachdem aber Baumann (Ber. XXIII, 60 und 1869) gezeigt hatte, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde, in Gegenwart von Wasser, nicht Thioaldehyde, wie früher angenommen wurde, sondern Additionsprodukte — Oxymerkaptane — gebildet werden, welche

erst unter Wasserabspaltung in Trithioaldehyde übergeführt werden können, führten Baumann und Fromm weiter den Nachweis, dass nicht drei, sondern nur zwei Trithioacetaldehyde existieren und dass zahlreiche Aldehyde der aromatischen Reihe gleichfalls je zwei Trithioderivate liefern. (Ber. XXIV, 1420 ff.) Die Untersuchung der Isomerieverhältnisse bei den Thioaldehyden war u. a. durch den Umstand kompliziert, dass es ausser den Trithioaldehyden noch hochpolymere Körper derselben Zusammensetzung giebt, welche, wie z. B. der Benzaldehyd, ein zehn oder zwölf mal so grosses Molekulargewicht, als der einfache Thioaldehyd, besitzen, und dass sie nur schwer rein zu erhalten sind.

Eine Ausnahme von der von Baumann und Fromm gefundenen Regel, dass die Aldehyde je zwei Trithioderivate zu bilden vermögen, macht nur der Formaldehyd. Dieser liefert unter den Bedingungen, unter welchen aus den Aldehyden sonst zwei isomere Trithioderivate entstehen, immer ein und denselben Körper, das Trimethylentrisulfid (Trithioformaldehyd). Das gleiche Verhalten zeigt auch das von denselben Autoren dargestellte Trithioaceton. Die Feststellung dieser Thatsachen lieferte erst den Schlüssel zur Erklärung der bis dahin rätselhaften Isomerie der Trithioaldehyde.

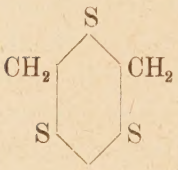
Auch über die Art der Isomerie wurde viel gestritten. Indessen, auf eigenartige Bindungsverhältnisse der Schwefelatome, wie manche annehmen wollten, lässt sich die Erscheinung nicht gut zurückführen. Vielmehr spricht das Verhalten der Körper durchaus dafür, dass die Schwefelatome bei der Isomerie gänzlich unbeteiligt sind. Es wäre sonst auch nicht zu verstehen, warum nur immer zwei Isomere existieren, und ferner, weshalb diese beiden Modifikationen bei der Oxydation, Reduktion etc. sich — wie noch im Verlaufe dieser Arbeit des näheren gezeigt werden soll — durchaus übereinstimmend verhalten.

Die Bedingungen, unter welchen beide Trithioaldehyde jeweils neben einander in direkter Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration der Säure entstehen; die Möglichkeit, mit Hilfe geeigneter Agentien (Säurechloride, Jod u. a.) die eine (niedriger schmelzende) Modifikation in die andere (höher schmelzende) überzuführen; die Thatsache, dass die kohlenstoffreicheren Trithioaldehyde nur Substitutionsprodukte des Trithiomethylens sind: im Verein mit den oben genannten Gründen, zeigen zweifellos, dass die Isomerie dieser Körper als stereochemische anzusehen ist. Diese Deutung steht in bestem Einklang mit der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie von der Stereoisomerie, zumal in der ihr von A. von Baeyer gegebenen erweiterten Form, laut welcher die gesättigte ringförmige Bindung der im übrigen einfach gebundenen Kohlenstoffatome gleichwertig ist der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome in der offenen Kette (Annal. 245, 128). Was Baeyer in diesem Sinne an den Hydrophthalsäuren, welche Hexamethylenderivate darstellen, bewies, hat nachher Buchner bei den Trimethylen-1,2-Dicarbonsäuren bestätigt gefunden, nämlich das Vorhandensein von zwei stereoisomeren Formen, deren eine, die maleïnoïde oder „Cis"-form, beide Carbonyle auf derselben Seite der Ringebene, deren andere, die fumaroïde oder „Cis-trans"-form, je ein Carbonyl auf jeder Seite der Ringebene enthält. (Ber. XXIII, 701). — Auch die Trithioaldehyde sind Trimethylenderivate. Das Vorhandensein der Schwefelatome, welche in regelmässigem Wechsel zwischen die Methylengruppen treten, vermag an diesem Charakter derselben nichts zu ändern.

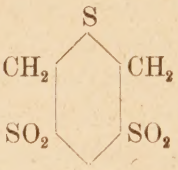
Die bei den Derivaten des Trithiomethylens möglichen und thatsächlich vorkommenden, als Cis- und Cis-transform zu unterscheidenden Fälle der Isomerie haben denn auch Baumann und Fromm mit Hilfe anschaulicher, ursprünglich durch Camps eingeführter Schemata ausführlich klargelegt. (Ber. XXIV, 1425). Danach können immer

je zwei stereoisomere Substitutionsprodukte abgeleitet werden, wenn die Bedingungen CHR zwei oder drei mal vorkommen, wogegen, wenn neben zwei CH_2-gruppen die Kombination CHR nur einmal auftritt, keine Isomerie möglich ist.

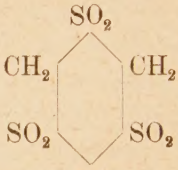
Die Trithioaldehyde der aliphatischen Reihe können nun, wie das Trithioaceton, durch Oxydation in Körper, welche vier oder sechs Sauerstoffatome enthalten, Disulfonsulfide und Trisulfone, übergeführt werden:



Trimethylentrisulfid.



Disulfonsulfid.



Trisulfon.

Die Konfiguration in diesen Körpern ist dieselbe, wie in den Trithioaldehyden. Von vornherein war es daher wahrscheinlich, dass man der Isomerie der Trithioacetaldehyde auch in ihren Oxydationsprodukten wieder begegnen werde, während das Trimethylentrisulfid, so wenig als das Trithioaceton, isomere Sulfone liefern konnte.

Da in dem Trimethylentrisulfon alle sechs Wasserstoffatome leicht durch Alkyle ersetzt werden können, hat Camps schon versucht, auf diese Weise zu stereoisomeren Substitutionsprodukten des Trimethylentrisulfons zu gelangen und auf solch indirektem Wege zu entscheiden, ob auch Stereoisomerie bei Disulfonsulfiden oder Trisulfonen vorkommt, wenn die Bedingungen dafür durch eine ähnliche Konstitution, wie bei den stereoisomeren Trithioaldehyden, gegeben sind. Indessen konnte Camps keine derartige Isomerie beobachten.

Danach war es zur Entscheidung der vorliegenden Frage geboten, eine sorgfältige Untersuchung der Oxydationsprodukte von je zwei stereoisomer auftretenden Tri-

thioaldehyden durchzuführen. Die hierfür am besten geeigneten Körper sind die beiden Trithioacetaldehyde, welche leicht in beliebigen Mengen erhalten werden können. Ueber die Oxydation dieser beiden Substanzen liegen schon einige Erfahrungen vor. Baumann und Fromm haben ihre Ueberführung in Trisulfon bereits beschrieben (Ber. XXII, 2607) und gefunden, dass die aus den beiden Trithioderivaten erhaltenen Produkte so ähnlich seien, dass sich scharfe Unterschiede zwischen den aus der Cis- und aus der Cis-trans-Modifikation erhaltenen Verbindungen nicht recht erkennen liessen.

Weil aber eine eingehende Untersuchung der in Betracht kommenden Körper noch nicht vorlag, konnte damals eine sichere Beantwortung der prinzipiell wichtigen Frage, ob die Oxydationsprodukte der Trithioaldehyde stereoisomere Modifikationen bilden können, nicht gegeben werden.

Nachdem inzwischen in einer kürzlich erschienenen Publikation (Ber. XXVI, 2074) E. Baumann die Identität zunächst nur der aus den beiden Trithioacetaldehyden gewonnenen Disulfonsulfide in überzeugender Weise nachgewiesen hatte, erübrigte noch eine Untersuchung in gleicher Richtung für die zugehörigen Trisulfone, welche sich aus mancherlei Gründen, z. B. infolge der hochliegenden Schmelzpunkte, der Schwerlöslichkeit, der geringen Unterschiede in den Krystallformen der Derivate, auf die Darstellung zahlreicher Verbindungen erstrecken musste.

Da überdies bisher nur ein einziges Glied aus dieser Gruppe äusserst reaktionsfähiger Körper genauer beschrieben worden, so galt es ausserdem auch festzustellen, wie weit die von Camps hinsichtlich der Salzbildung, Alkylierung, Halogensubstitution, wie überhaupt der Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit beim Trimethylentrisulfon gemachten Beobachtungen und Erfahrungen auch für die Oxydationsprodukte der Trithioacetaldehyde Geltung besässen.

Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Baumann, meines hochverehrten Lehrers, unternommen habe, soll in Folgendem berichtet werden.

Das Ausgangsmaterial und seine Oxydation.

Die beiden Trithioacetaldehyde sind zuerst von Klinger in reinem Zustande dargestellt worden (Ber. XI, 1023). Derselbe Autor zeigte auch, dass der feste Thioaldehyd von Weidenbusch, welchen Hofmann (Ber. III, 589) als trimolekular befunden hatte, ein Gemenge mehrerer Körper, hauptsächlich von α- und β-Trithioaldehyd darstelle.

Klinger leitete in eine konzentrierte, sehr saure wässerige Lösung von Aldehyd unter häufigem Umschütteln längere Zeit Schwefelwasserstoff ein und erhielt zunächst ein Oel vom spez. Gewicht 1,127, — im Schwefelgehalt ungefähr der Formel $8\,C_2H_4SH_2S$ entsprechend, — das durch konzentrierte Salzsäure nicht verändert ward, dagegen sich auf Zusatz weniger Tropfen Aldehyds in einen festen Körper verwandelte, der zum grössten Teil aus α-Trithioacetaldehyd bestand; wogegen, wenn er das Oel in konzentrierte Schwefelsäure eintrug, sich β-Trithioacetaldehyd bildete, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel. Es gelang ihm auch, die α-Modifikation vom Schmelzpunkt 101° mittels Acetylchlorid in die bei 125—126° schmelzende β-Form überzuführen. Ein weit wertvolleres, bequemeres Verfahren zur Gewinnung dieser beiden Substanzen haben dann Baumann und Fromm (Ber. XXII, 2600) angegeben. Der α-Trithioacetaldehyd entsteht nach ihnen nämlich durch Einwirkung von gasförmigem Schwefelwasserstoff auf eine Mischung gleicher Teile von käuflichem Aldehyd, Wasser und starker Salzsäure. Zunächst scheiden sich ölige Produkte ab, die aber

gegen das Ende der Reaktion hin erstarren und. aus Aceton umkrystallisiert, schöne, zolllange, durchsichtige Säulen bilden. — Der β-Trithioacetaldehyd dagegen scheidet sich direkt krystallinisch aus, wenn man Aldehyd mit dem dreifachen Volumen zuvor mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Alkohols vermischt und Schwefelwasserstoff einleitet. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, bildet er lange Nadeln von dem von Klinger festgestellten Schmelzpunkt. Die Umsetzung des Aldehyds durch Schwefelwasserstoff erfolgt in beiden Fällen nicht quantitativ; es bildet sich stets noch die andere Modifikation nebenher, doch gelingt eine Trennung der Produkte verhältnismässig leicht. Die gleichfalls immer in Spuren mitentstehenden, durchdringend lauchartig riechenden Merkaptane von komplizierter Zusammensetzung (Baumann Ber. XXIII, 60) können bei einer Oxydation der Substanzen unberücksichtigt gelassen werden, da sie bei diesem Prozess gänzlich verbrennen.

Mit einer solchen Oxydation der Trithioacetaldehyde hat sich zum ersten mal Guareschi beschäftigt (Annal. 222, 301). Er benutzte einen nach Weidenbusch's Angabe hergestellten Thioaldehyd vom Schmelzpunkt 45°, den er zunächst unter Wasser suspendierte und im Wasserbade bis zum Schmelzen erhitzte, worauf er Kaliumpermanganat in ausreichender Menge zur Einwirkung brachte. Er erhielt auf diese Weise, nach Filtration, eine schwach alkalische Flüssigkeit, welche, eingeengt, einen krystallinischen Niederschlag absetzte und weiterhin beim Eindampfen zur Trockne einen Rückstand hinterliess, aus dem ein zweites, erst allmählich fest werdendes Salz, neben einem in der Mutterlauge syrupartig bleibenden, gewonnen werden konnte. Die Analyse des erstgenannten Niederschlages gab nur unsichere Anhaltspunkte für ein Gemenge schwefel- und sauerstoffreicher Körper, (worunter $C_6H_{12}S_3O_3$), welchen Guareschi gemeinhin den Namen „Oxysulfüre“ beilegte. Das zweite feste Salz wurde als

die Kaliumverbindung der Aethylidendisulfosäure erkannt; neben dieser und der andern, kein krystallinisches Salz liefernden Sulfosäure konnten auch noch Essigsäure und Schwefelsäure — Merkmale einer weitergehenden Zersetzung — nachgewiesen werden. Eine in gleicher Weise geleitete Oxydation mit Zinkpermanganat gab zwar etwas abweichende Resultate — weil die Flüssigkeit in diesem Falle sauer, im ersteren alkalisch reagierte (Baumann, Ber. XXVI, 2075) — doch entstanden auch hier, neben Aethylidendisulfosäure, hauptsächlich eine Reihe von Oxysulfüren, welchen die Formeln von $C_6H_{12}S_3O_2$ bis $C_6H_{12}S_3O_5$ zugeschrieben wurden. In keinem Falle gelang es Guareschi, das erste und letzte Glied dieser von ihm aufgestellten Reihe, nämlich $C_6H_{12}S_3O$ und $C_6H_{12}S_3O_6$, aufzufinden, und ebensowenig, die erhaltenen Produkte scharf von einander zu trennen und sie analysenrein darzustellen; er selbst gab die Möglichkeit zu, dass sie Gemenge sauerstoffreicherer und sauerstoffärmerer Verbindungen wären. — Die Hauptschuld an diesem Ergebnis seiner Untersuchung trug wohl das Material, welches in keiner Beziehung Anspruch auf Reinheit erheben konnte. Daneben waren auch die von ihm bei der Reaktion in Anwendung gebrachten Temperaturverhältnisse nicht dazu angethan, erhebliche Ausbeuten der Oxydationsprodukte zu erzielen.

Gegenwärtig verfährt man behufs Oxydation der reinen Trithioaldehyde am besten unter Bedingungen, wie sie von Baumann und Fromm hierfür angegeben (Ber. XXII, 2598) und von ihnen zuerst am Trithioaceton, sodann an den beiden Klinger'schen Trithioacetaldehyden, endlich auch von Baumann und Camps (Ber. XXIII, 70) am Trithioformaldehyd erprobt worden sind. Hiernach wird der reine trockene krystallisierte Trithioacetaldehyd — und diese Methode gilt für beide Modifikationen — mit etwa dem dreifachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure zu einem

dünnen Brei zerrieben, und dieser so lange und mit so viel 5%iger Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, bis keine weitere Entfärbung bemerkbar wird. Das überschüssige Permanganat und der Braunstein werden hierauf durch schweflige Säure beseitigt. Nach einiger Zeit werden die in dichten Flocken ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Sie stellen je nach dem Verlauf der Operation wechselnde Mengen von Trimethyltrimethylentrisulfon und Trimethyltrimethylendisulfonsulfid dar; die Ausbeute an beiden ist aber in keinem Falle quantitativ. Ein Teil des geschwefelten Aldehyds wird von den Reaktionsprodukten mechanisch eingeschlossen und entzieht sich so der Einwirkung, während ein anderer kleiner Teil weitergehende Zersetzung erleidet und vollständig verbrennt. Das wechselseitige Mengenverhältnis, in welchem sich die beiden hauptsächlichsten Produkte bilden, wird, wie Camps gelegentlich der Oxydation des Trithioformaldehyds ausführlich darlegt, von der bei dem Prozess obwaltenden Temperatur beherrscht, derart, dass im direkten Verhältnis zur Temperaturerniedrigung die Ausbeute an Disulfonsulfid in den Vordergrund tritt. (Ber. XXV, 235). Da es im hier gegebenen Falle hauptsächlich auf Gewinnung der Trimethyltrimethylentrisulfone abgesehen war, so wurde während der Oxydation nicht besonders gekühlt und die Bildung von Disulfonsulfiden dadurch sehr beschränkt.

Die Trennung der beiden Körper lässt sich in einfacher Weise bewerkstelligen auf Grund des Umstandes, dass nur das Trisulfon mit starken Alkalien gut krystallisierende Salze zu bilden vermag, während das Disulfonsulfid zwar in starken Alkalien, besonders in der Wärme, sich auch löst, aber keine krystallisierenden Salze bildet. (Camps l. c.). Löst man daher das Gemenge der beiden Sulfone in einem Ueberschuss von warmer 10%iger Kalilauge auf, so krystallisiert das Kaliumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons aus, während das Trimethyltrimethylen-

disulfonsulfid in der alkalischen Mutterlauge in Lösung gehalten wird und aus dieser für sich mittels Salzsäure abgeschieden werden kann. — Uebrigens lässt sich aus dem ursprünglichen Oxydationsgemisch, nach dem Entfärben mit schwefliger Säure, das Trisulfon auch schon direkt in ziemlich reinem Zustande isolieren, wenn man dasselbe mit 5%iger Natronlauge in der Kälte behandelt. Dabei löst sich nur das sauerstoffreichste Produkt, während das Disulfonsulfid und der unveränderte Trithioaldehyd zurückbleiben.

Das Trimethyltrimethylentrisulfon aus α-Trithioacetaldehyd,

$C_6H_{12}S_3O_6$

stellt, aus seinem Kaliumsalz mittels Salzsäure abgeschieden, eine weisse, undeutlich krystallinische Masse dar. Es ist in kaltem Wasser und verdünnten Säuren so gut wie gar nicht, in heissem Weingeist, Benzol, Aether, Chloroform sehr schwer, leichter in Eisessig, in Ammoniak und kohlensauren Alkalien beim Erwärmen löslich, und krystallisiert dann beim Erkalten in feinen, blendend weissen, seidenglänzenden, wolligen Nädelchen aus. In starken Alkalien wird es sehr leicht schon in der Kälte gelöst, aus allen diesen Lösungen durch jede Säure, selbst Kohlensäure, wieder ausgefällt. Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Trisulfon leicht auf und wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. Es zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt; noch bei 300° ist es unverändert, bei 340° beginnt es unter Bräunung zu erweichen, bei noch höheren Temperaturen aber sublimiert es zum grössten Teil in leichten wolligen Flocken, welche

lange in der Luft schwimmen; nur zum geringen Teil zersetzt es sich unter Verkohlung.

Zur Prüfung auf die Reinheit des Präparates, insbesondere auf Abwesenheit des sauerstoffärmeren Oxydationsproduktes, eignet sich am besten die Baumann-Campssche Probe mittels konzentrierter Schwefelsäure, welche mit reinem Trisulfon eine vollkommen klare, ungefärbte Lösung giebt, während andernfalls die Schwefelsäure schon bei mässigem Erwärmen Bräunung und Trübung erfährt unter Schwefelabscheidung und Entwicklung von schwefliger Säure. (Ber. XXIII, 71).

Analyse:

0,255 gr Substanz lieferten 0,2430 gr CO_2 entspr. 25,99 % C
„ „ „ „ 0,0105 gr H_2O „ 4,57 % H
0,1640 gr „ „ 0,4147 gr $BaSO_4$ „ 34,73 % S.

Das Trimethyltrimethylentrisulfon aus β-Trithioacetaldehyd,

auf die gleiche Art, wie die α-Verbindung dargestellt, zeigt ganz genau dieselben Eigenschaften und weicht weder im Aussehen, noch in der Beständigkeit gegen Hitze und konzentrierte Säuren, noch in seinem Löslichkeitsvermögen irgend wie von dem erstbeschriebenen Körper ab.

Analyse:

0,2030 gr Substanz lieferten 0,1943 gr CO_2 entspr. 26,10 % C
„ „ „ „ 0,0082 gr H_2O „ 4,48 % H
0,2130 gr „ „ 0,5374 gr $BaSO_4$ „ 34,66 % S.

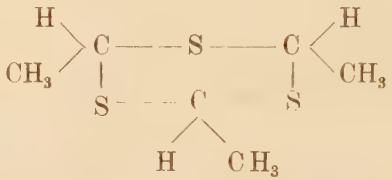
Trisulfon

aus α-Trithioacetaldehyd	aus β-Trithioacetaldehyd
C = 25,99	26,10
H = 4,57	4,48
S = 34,73	34,66

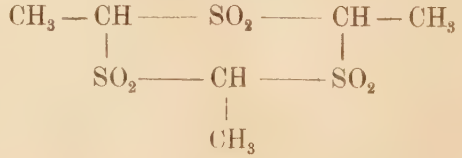
Berechnet für $C_6 S_3 O_6 H_{12}$
26,08 %
4,34 %
34,78 %.

Eine Vergleichung der Löslichkeit der aus dem α- und β-Trithioaldehyd gewonnenen Körper ergab übereinstimmend, dass in beiden Fällen gleicherweise 1800 Teile siedenden Wassers zur Lösung erforderlich waren.

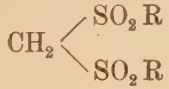
Die Konstitution der beiden Trimethyltrimethylentrisulfone — zunächst mit Ausserachtlassung etwa vorhandener räumlicher Lagerungsdifferenzen bei den Substituenten der Methylengruppen — leitet sich in natürlicher Weise aus derjenigen der Trithioacetaldehyde her. Für diese haben Guareschi (l. c.), Klinger (Ber. XI, 1023), Marckwald (Ber. XIX 1830) die Formel:



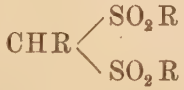
aufgestellt und begründet, der zufolge die Schwefelatome mit ihren beiden Affinitäten an je zwei Kohlenstoffatome substituierter Methylengruppen gebunden sind. Da sich nun die zugehörigen Trisulfone direkt aus jenen durch Aufnahme von sechs — (wie die Disulfonsulfide durch Anlagerung von vier) — Sauerstoffatomen an die Schwefelatome bilden, so ergiebt sich für diese Oxydationsprodukte ohne weiteres die Konstitutionsformel:



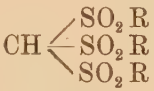
Der Umstand, dass immer zwei Sulfurylgruppen an demselben Kohlenstoffatom angreifen, bedingt — im Einklang mit der Stuffer'schen Regel (Ber. XXIII, 3240) — einmal die grosse Beständigkeit dieser Trisulfone gegen Alkalien, durch welche sie keine Verseifung erleiden; sodann hat die Stellung der Methylengruppen je zwischen zwei stark sauren Atomkomplexen die leichte Ersetzbarkeit der freien Wasserstoffatome jener durch Alkyl und Halogen zur Folge, wie dies schon früher bei den Disulfonen von der allgemeinen Formel:



und

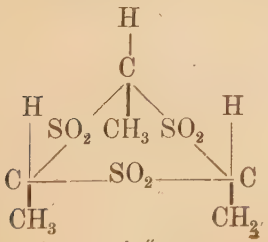


und den Trisulfonen

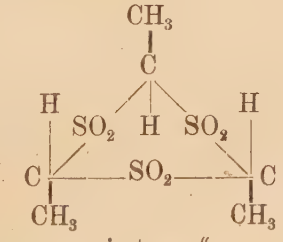


(Fromm, Inaug.-Dissert., Erlangen 1888), sowie dem Trimethylentrisulfon (Camps, Ber. XXV, 234) erwiesen wurde. Der ringförmige Zusammenschluss dreier Sulfurylgruppen und die Konzentrierung des Einflusses derselben im Molekül zu gemeinsamer Wirksamkeit befähigt ausserdem auch eines der verfügbaren Wasserstoffatome zur Substitution durch Metall unter Bildung gut krystallisierender Salze.

Würde die bei den Trithioacetaldehyden zu Tage tretende Stereo-Isomerie auch in den Oxydationsprodukten erhalten bleiben, so liesse sich dieselbe, nach dem Vorgange von Baumann und Camps (l. c.), am besten in folgenden Formelbildern veranschaulichen:



„cis".



„cis-trans".

Nachdem die beiden Trisulfone selbst keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer derartigen Isomerie geboten, wurde zur Darstellung von Derivaten, zunächst der wichtigeren Salze, geschritten.

Das Kaliumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons.

I. Aus *α*-Trithioacetaldehyd

$C_6S_3O_6H_{11}K$

wird gewonnen durch Auflösen des *α*-Trisulfons in der berechneten Menge reiner chlorfreier konzentrierter Kalilauge unter Erwärmen. Man fügt am besten einen ganz minimalen Ueberschuss von Alkali hinzu und gestattet der Luft so wenig als möglich Zutritt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in grossen, durchsichtigen, monoklinen Prismen ab, welche man, zur Vermeidung einer Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft, schnell absaugt, mit wenig Wasser abspült und sogleich über Schwefelsäure trocknet.

Analyse:

I. 0,4975 gr dieses Salzes lieferten 0,1390 gr K_2SO_4, entsprechend 12,54 % K.

II. 0,5024 gr dieses Salzes lieferten 0,1388 gr K_2SO_4, entsprechend 12,40 % K.

Berechnet für $C_6S_3O_6H_{11}K$	Gefunden	
	I	II
K = 12,42 %	12,54	12,40 %.

Das Salz ist krystallwasserfrei und deshalb, sowie wegen seiner charakteristischen Krystallform, besonders zur Reinigung des Trisulfons geeignet. In kaltem Wasser und in kalter verdünnter Natronlauge ist es schwer löslich, beim Erwärmen geht es leichter in Lösung. Durch wiederholtes Umkrystallisieren oder beim Erwärmen der wässerigen Lösung erleidet es eine teilweise Spaltung in Trisulfon und

Kaliumhydroxyd. Das ausgeschiedene Trisulfon wird in solchem Falle durch Zusatz von ein bis zwei Tropfen Kalilauge wieder in Lösung gebracht.

II. Aus β-Trithioacetaldehyd.

In gleicher Weise dargestellt; von gleicher Krystallform und denselben Eigenschaften.

Analyse:

0,5130 gr dieses Salzes gaben 0,1421 gr Kaliumsulfat, entspr. 12,43 % K.

Das Natriumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons.

I. Aus α-Trithioacetaldehyd.

$C_6 S_3 O_6 H_{11} Na + 2 H_2 O$.

Dasselbe wird in ähnlicher Weise, wie das Kaliumsalz, durch Auflösen von α-Trisulfon in sehr konzentrierter reiner, kohlensäurefreier Natronlauge von berechneter Menge, und zwar unter möglichstem Luftausschluss, dargestellt und scheidet sich bei richtiger Konzentration der Krystallisationsflüssigkeit in Form von kleinen Tafeln, (aus dünneren Lösungen als ein feines, sich sandig anfühlendes Krystallmehl) mit zwei Molekülen Krystallwasser aus.

Es ist ausserordentlich leicht löslich und zieht mit grösster Begierde aus der Luft Kohlensäure an, wobei es verwittert und an der Oberfläche Sulfon abscheidet. Ein so verändertes Salz giebt dann mit Wasser eine trübe Lösung, die erst auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, welche das Sulfon in das Natriumsalz zurückverwandelt, wieder klar wird, um beim Stehen an der Luft von neuem dieselbe Veränderung zu erfahren. Auch beim Erhitzen der kein freies Alkali enthaltenden Lösung des Salzes tritt reichliche Abscheidung von Trisulfon ein.

Analyse:

0,5785 gr dieses Salzes verloren bei 105° 0,0595 gr = 10,28 % H_2O.

0,4960 gr des entwässerten, bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1178 gr Na_2SO_4, entspr. 7,69 % Na.

Berechnet	Gefunden
für $C_6S_3O_6H_{11}Na + 2H_2O$	
H_2O = 10,77 %	10,28 %
für $C_6S_3O_6H_{11}Na$ (entwässert)	
Na = 7,71 %	7,69 %.

II. Aus β-Trithioacetaldehyd.

In derselben Weise aus β-Trithioaldehyd-Trisulfon gewonnen; von gleicher Krystallform, demselben Krystallwassergehalt, den gleichen Löslichkeitsverhältnissen.

Krystallwasserbestimmung:

0,5785 gr des Salzes verloren bei 102° 0,0592 gr = 10,23 % H_2O.

Das Lithiumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons

konnte weder aus dem einen, noch aus dem andern Sulfon krystallinisch erhalten werden, da seine Löslichkeit noch grösser ist, als die des Natriumsalzes.

Das Baryumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,

I. Aus α-Trithioacetaldehyd,

$$(C_6S_3O_6H_{11})^2Ba + 6H_2O$$

wird nach derselben Methode, wie die bereits besprochenen Salze, durch Auflösen von Trisulfon in der berechneten Menge einer konzentrierten Lösung von reinem krystalli-

siertem Baryumhydroxyd, in Gestalt von feinen, seidenglänzenden, zu Büscheln und Rosetten gestellten Nädelchen mit sechs Molekülen Krystallwasser erhalten. Nur aus konzentrierter, heiss filtrierter Lösung, bei vorsichtigem, raschen Arbeiten und unter möglichstem Luftausschluss, krystallisiert es in dieser Form. Unter andern Bedingungen giebt es mit grosser Leichtigkeit die Hauptmenge seines Krystallwassergehaltes ab. Es ist überaus leicht löslich und kann ebensowenig, wie das Natriumsalz, auf dem Wege der doppelten Umsetzung gewonnen werden. Gleich diesem zieht es auch begierig Kohlensäure an.

Analyse.

0,5080 gr des Salzes, bei 102° getrocknet, verloren 0,069 gr = 13,58 % H_2O.

0,4822 gr des bei 105° getrockneten, entwässerten Salzes lieferten 0,1618 gr $BaSO_4$, entspr. 19,91 % Ba.

Berechnet	Gefunden
für $(C_6S_3O_6H_{11})^2Ba + 6H_2O$	
H_2O = 13,58 %	13,58 %
für $(C_6S_3O_6H_{11})^2Ba$ (entwässert)	
Ba = 19,94 %	19,91 %.

II. Aus β-Trithioacetaldehyd.

Unter den gleichen Bedingungen, wie das obige Präparat dargestellt, von gleichem Aussehen und gleichen Eigenschaften.

Analyse:

0,5510 gr des Salzes verloren bei 105° 0,0746 gr = 13,53 % H_2O.

Das Strontiumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons,

I. Aus α-Trithioacetaldehyd,

$(C_6S_3O_6H_{11})^2Sr + xH_2O$,

durch Auflösen von Trisulfon in der konzentrierten

Lösung einer äquivalenten Menge krystallisierten Strontiumhydrats $Sr(OH)_2 + 6\,H_2O$ erhältlich, bildet durchsichtige vierseitige Prismen, deren Krystallwassergehalt je nach Konzentration und Temperatur der Krystallisationsflüssigkeit verschieden ist. Aus einer verdünnten kälteren Lösung scheidet es sich mit sechs Molekülen, aus einer heiss gesättigten mit einem Molekül Krystallwasser aus.

Analyse:

Aus verdünnter Lösung:

I. 0,914 gr des Salzes verloren bei 100° 0,1200 gr = 13,12 % H_2O.

II. 0,4735 gr des Salzes verloren bei 102° 0,0662 gr = 13,98 % H_2O.

Aus konzentrierter Lösung:

III. 0,444 gr des Salzes verloren bei 100° 0,0120 gr = 2,70 % H_2O.

Berechnet	Gefunden	
für $(C_6S_3O_6H_{11})^2Sr + 6\,H_2O$	I	II
H_2O = 14,48 %	13,12 %	13,98 %
für $(C_6S_3O_6H_{11})^2Sr + 1\,H_2O$	III	
H_2O = 2,74 %	2,70 %.	

Analyse:

Aus verdünnter Lösung:

I. 0,5925 gr des entwässerten, bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,172 gr $SrSO_4$, entspr. 13,85 % Sr.

Aus konzentrierter Lösung:

III. 0,4317 gr des entwässerten, bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1237 gr $SrSO_4$, entspr. 13,69 % Sr.

Berechnet	Gefunden	
für $(C_6S_3O_6H_{11})^2Sr$ (wasserfrei)	I	III
Sr = 13,72 %	13,85 %	13,69 %.

Der Körper verwittert sehr rasch und zieht, wie das Baryumsalz, begierig Kohlensäure an.

II. Aus β-Trithioacetaldehyd.

In derselben Weise, wie Präparat III des eben beschriebenen Salzes gewonnen, krystallisiert es aus der siedend heissen, gesättigten Lösung ebenfalls mit einem Molekül Krystallwasser und besitzt genau das gleiche Aussehen und gleiche Eigenschaften.

Analyse:

0,4945 gr des Salzes verloren bei 102° 0,0136 gr = 2,75 % Wasser.

Berechnet	Gefunden
für $(C_6S_3O_6H_{11})^2Sr + 1H_2O$	
$H_2O = 2{,}74\%$	2,75 %.

Das Silbersalz des Trimethyltrimethylentrisulfons.

I. Aus α-Trithioacetaldehyd,

$C_6S_3O_6H_{11}Ag + 1H_2O$.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Salzen gelingt die Darstellung des Silbersalzes durch direkte Umsetzung von Kalium- oder Natriumsalz des Trisulfons mit konzentrierter Silbernitratlösung in der Wärme. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet es sich dann in wohlausgebildeten, ansehnlichen hexagonalen Säulen aus, welche ziemlich lichtbeständig sind. Es ist in Wasser schwerer löslich, als das Kaliumsalz, noch weniger in heissem Alkohol und in Ammoniak. Aus letzterem Lösungsmittel kann es auch gut umkrystallisiert werden, ohne dass es dabei eine Verbindung mit Ammoniak eingeht. In seinen wässerigen Lösungen wird es durch Salzsäure zersetzt unter Abscheidung von Chlorsilber und Trisulfon. — Es enthält ein Molekül Krystallwasser. Im Exsiccator über Schwefelsäure giebt es die Hälfte desselben ab, beim Erwärmen auf 100° das gesamte Wasser; dabei zerfällt es zu einem glanzlosen weisslichen Krystallmehl.

Analyse:

A. Silberbestimmung im wasserhaltigen Salz.

I. 0,2645 gr des Salzes lieferten 0,0705 gr = 26,66 % Silber.

II. 0,3928 gr des Salzes lieferten 0,1050 gr = 26,73 % Silber.

III. 0,4280 gr des Salzes lieferten 0,1152 gr = 26,91 % Silber.

Berechnet	Gefunden		
für $C_6S_3O_6H_{11}Ag + 1H_2O$	I	II	III
$Ag = 26{,}84\,\%$	26,66;	26,73;	26,91 %.

B. Silberbestimmung im wasserfreien Salz.

0,4502 gr des entwässerten, bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1264 gr = 28,076 % Silber.

Berechnet	Gefunden
für $C_6S_3O_6H_{11}Ag$ (wasserfrei)	
$Ag = 28{,}10\,\%$	28,076 %.

C. Krystallwasserbestimmung.

Beobachtung der Gewichtsabnahme im Exsiccator.

0,9120 gr d. Salzes verloren	am 1. Tage	0,0124 gr	= 1,36 %	H_2O
„ „ „ „	„ 2. „	0,0173 „	= 1,89 „	„
„ „ „ „	„ 4. „	0,0195 „	= 2,13 „	„
„ „ „ „	„ 6. „	0,0195 „	= 2,13 „	„
„ „ „ „	bei 100° getrocknet:			
		0,0399 gr	= 4,37 „	„

Berechnet	Gefunden
für $C_6S_3O_6H_{11}Ag + 1H_2O$	
$H_2O = 4{,}49\,\%$	4,37 %.

II. Aus β-Trithioacetaldehyd.

Auf gleiche Weise erhältlich, wie das Silbersalz der andern Reihe und mit diesem in jeder Hinsicht identisch.

Analyse:

0,550 gr des lufttrockenen Salzes lieferten 0,1465 gr = 26,63 % Ag.

0,433 gr des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1220 gr = 28,17 % Ag.

0,998 gr des Salzes verloren bei 104° an Gewicht 0,044 gr = 4,40 % H_2O.

Berechnet	Gefunden
für $C_6S_3O_6H_{11}Ag + 1H_2O$	
H_2O = 4,49 %	4,40 %
Ag = 26,84 %	26,63 %
für $C_6S_3O_6H_{11}Ag$ (wasserfrei)	
Ag = 28,10 %	28,17 %.

Bezüglich der Silberbestimmung sei folgendes bemerkt: Die direkte Abscheidung des reinen regulinischen Silbers aus der Substanz beim Erhitzen gelingt, trotz grösster Vorsicht und Sorgfalt, nur dann, wenn die organische Substanz schon möglichst vollständig entwichen ist, bevor Glühhitze eintritt. Sowie sich dagegen ein theerartiges Produkt ausscheidet, bleibt nach dem Glühen stets ein mehr oder minder gefärbter Rückstand, welcher allem Anscheine nach aus Silber, neben Silbersulfat und mechanisch eingeschlossener Kohle besteht. Die Bedingungen für den ersterwähnten glatten Verlauf der Reaktion mit Sicherheit einzuhalten, ist nicht ganz leicht. Immerhin sind die Resultate befriedigender, als bei dem Versuche, das Silber durch Digerieren mit verdünnter Salpetersäure als Silbernitrat zu gewinnen und dann als Chlorsilber zu fällen, weil das hierbei sich ausscheidende Trisulfon reichlich Silbersalz einschliesst. Am besten verascht man daher zunächst die Substanz, löst den Glührückstand in verdünnter Salpetersäure und bestimmt in dieser Lösung den Silbergehalt auf gewöhnlichem Wege.

Da die beiden Trisulfone an sich selbst keine wahrnehmbaren Unterschiede aufweisen, und ferner ihre Salze nirgends auch nur den geringsten Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer Stereoisomerie bieten; endlich auch die Methyl-, Aethyl-, Benzyl-Verbindungen keine Merkmale eines verschiedenen Verhaltens erkennen lassen, so ist dadurch der Nachweis der Identität der Oxydationsprodukte aus den zwei isomeren Trithioacetaldehyden als hinreichend erbracht anzusehen, und es ist danach nicht nötig, eine Scheidung der beiden Präparate fernerhin noch aufrecht zu erhalten.

Für die noch folgenden Versuche, welche nunmehr vornehmlich den Zweck verfolgen, weiteres Material zur Kenntnis des chemischen Verhaltens der Trisulfone beizubringen, hat demzufolge auch das Ausgangsmaterial ohne Rücksicht auf seine Provenienz Verwendung gefunden.

Alkylderivate des Trimethyltrimethylentrisulfons.

Im Gegensatz zu der Salzbildung, die stets nur auf eines der vorhandenen sauren Wasserstoffatome beschränkt bleibt, sind sämtliche freien Methylenwasserstoffatome der ringförmig gebundenen Trisulfone einer Alkylierung zugänglich, welche, wie Camps für das einfache Trimethylentrisulfon nachgewiesen (Ber. XXV, 238), auch einen successiven Verlauf nimmt. Es ist aber wohl zu beachten, dass das Oxydationsprodukt der Trithioacetaldehyde einen Trimethylenkörper darstellt, welcher bereits mit drei Methylgruppen beladen ist, und dass mit steigender Anzahl der eingeführten Alkyle die Fähigkeit, weitere Reste aufzunehmen, sich verringert. — Auch der Kohlenstoffreichtum der Substituenten spielt dabei eine bemerkenswerte Rolle. Während der Ersatz der drei vorhandenen freien Wasserstoffatome des Trimethyltrimethylentrisulfons durch

Methylgruppen sich glatt und vollständig schon in der Kälte vollzieht, lässt sich die Aethylierung, sowie die Substitution durch Allyl, selbst unter Aufwendung von Wärme, nur für einen geringen Teil der angewandten Substanz zu Ende führen, bei gleichzeitiger Bildung niederer Substitutionsprodukte. Der Eintritt kohlenstoffreicherer Radikale in den Kern kann überhaupt nicht bewerkstelligt werden. Isobutylbromid reagiert mit dem Natriumsalz des Trisulfons weder in der Kälte, noch bei zehnstündigem Erhitzen am Rückflusskühler, selbst nicht bei mehrtägigem Erhitzen in Druckflaschen; und ebenso resultatlos verläuft auch der Versuch einer Substitution mittels tertiären Amylbromids, welches zudem beim Erwärmen Amylen abspaltet.

Hexamethyltrimethylentrisulfon.

$C_3 S_3 O_6 (CH_3)^6$

Lässt man eine wässerig-alkoholische Lösung des Natriumsalzes vom Trimethyltrimethylentrisulfon mit einem reichlichen Ueberschuss von Natronlauge und Jodmethyl unter bisweiligem Schütteln stehen, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit in der Kälte das Reaktionsprodukt krystallinisch aus, und zwar in fast quantitativer Ausbeute, (zu ungefähr 98 % der theoretisch berechneten Menge).

Der Körper ist vollkommen identisch mit dem von Camps auf die gleiche Weise aus dem Trimethylentrisulfon erzielten Endprodukt (Ber. XXV, 238), sowie mit dem von Baumann und Fromm bei der Oxydation des Trithioacetons gewonnenen Triacetontrisulfon (Ber. XXII, 2598) und zeigt genau dieselben Eigenschaften. Er ist vollständig unlöslich in Alkalien, nur sehr wenig in siedendem Wasser, leichter in Alkohol, Chloroform, Aceton, sowie namentlich in Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert er besonders schön in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 302°.

Analyse.

0,2555 gr der Substanz gaben 0,3173 gr Kohlensäure = 33,87 % C.

0,2555 gr der Substanz gaben 0,1317 gr Wasser = 5,72 % H.

Berechnet für $C_9 S_3 O_6 H_{18}$	Gefunden
C = 33,96 %	33,87 %
H = 5,66 %	5,72 %.

Aethylderivate des Trimethyltrimethylentrisulfons.

A. Triäthyltrimethyltrimethylentrisulfon,

$$C_{12} H_{24} S_3 O_6 = C_3 S_3 O_6 (CH_3)^3 . (C_2 H_5)^3.$$

Wie bereits oben gesagt, ist der Reaktionsverlauf der Aethylierung ein viel trägerer, als der der Methylierung. Wird eine wässerig-alkoholische Lösung des Trisulfon-Natriumsalzes mit einem grossen Ueberschuss sowohl an Natronlauge, wie an Jodäthyl versetzt und unter häufigem Schütteln der Einwirkung überlassen, so scheidet sich erst nach Verlauf mehrerer Tage ein weisser, feinkrystallinischer Niederschlag aus, der noch nicht zwei Prozent des aufgewendeten Ausgangsmaterials beträgt und auch innerhalb zwei bis drei Wochen nicht zunimmt. Beim mehrstündigen Erhitzen des Gemisches am Rückflusskühler, unter erneuter Zugabe von Jodäthyl, erfolgt zwar (bei gleichzeitiger Aetherbildung aus Anlass einer Nebenreaktion zwischen Jodäthyl und Natriumalkoholat) eine weitere Abscheidung des krystallinischen Produktes, doch erreicht die Gesamtmenge desselben noch nicht den zehnten Teil der theoretisch zu erwartenden Ausbeute.

Die so gewonnene Substanz ist nach der Analyse das Triäthylprodukt des Trimethyltrimethylentrisulfons. Dasselbe ist in heissem Wasser nahezu unlöslich, in heissem

Alkohol und in Aether ziemlich schwer löslich, dagegen wird es von Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen leicht aufgenommen. In Natronlauge ist es unlöslich, wird auch, wie das Trisulfon selbst, beim Kochen mit Alkalien nicht verseift, auch von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen, sondern nur zur Lösung gebracht, aus der es beim Erkalten auskrystallisiert und auf Wasserzusatz sich unverändert abscheidet. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, erscheint es in feinen, weissen, seidenglänzenden Nädelchen, welche bei 269° schmelzen.

Analyse:

0,2175 gr der Substanz gaben 0,3177 gr Kohlensäure = 39,83 % C.

0,2175 gr der Substanz lieferten 0,1350 gr Wasser = 6,89 % H.

Berechnet für $C_{12}H_{24}S_3O_6$			Gefunden
C =	144 =	40,00 %	39,83 %
H =	24 =	6,66 „	6,89 „
S =	96 =	26,66 „	—
O =	96 =	26,66 „	—
	360	99,98 %.	

B. Diäthyltrimethyltrimethylentrisulfon,

$$C_3S_3O_6H(C_2H_5)^2.(CH_3)^3.$$

Versetzt man die Mutterlauge des in der eben beschriebenen Weise dargestellten Triäthylderivats mit überschüssiger Salzsäure, so erfolgt — wie angesichts des unvollständigen Reaktionsverlaufes nicht anders zu erwarten ist — eine reichliche Abscheidung. Dieselbe besteht ausschliesslich aus Diäthyltrimethyltrimethylentrisulfon. Ein Monoäthylderivat kommt auf diesem Wege nicht zu stande.

Analyse:

0,1993 gr des obigen Körpers gaben 0,264 gr Kohlensäure = 36,12 % C.

0,1993 gr des obigen Körpers gaben 0,109 gr Wasser = 6,07 % H.

0,1045 gr des obigen Körpers gaben 0,2198 gr Baryumsulfat, entsprechend 28,89 % S.

Berechnet für $C_{10}H_{20}S_3O_6$			Gefunden
C =	120	= 36,14 %	36,12 %
H =	20	= 6,02 „	6,07 „
S =	96	= 28,91 „	28,89 „
O =	96	= 28,91 „	—
	332	99,98 „	

Aus Alkohol, in dem es, wie in Aether, ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert, bildet das Diäthylderivat schöne weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 239—240°. Reichlicher, als in Alkohol, löst es sich in Essigsäure, noch besser in Benzol und Chloroform. Da es noch eine freie Methenylgruppe enthält, so besitzt es noch saure Eigenschaften und bildet mit Metallen Salze.

Löst man es also in wenig heisser, konzentrierter Natronlauge, so krystallisiert beim Erkalten das Natriumsalz der Verbindung, das

Mononatriumdiäthyltrimethyltrimethylentrisulfon

$$C_3S_3O_6(CH_3)^3.(C_2H_5)^2Na$$

in Gestalt feiner verfilzter Nädelchen aus, welche in Wasser fast gar nicht, etwas besser in Alkohol, leicht in Natronlauge löslich sind. Das Salz ist wasserfrei.

Analyse:

0,5270 gr des Salzes lieferten 0,1053 gr Na_2SO_4, entsprechend 6,47 % Na.

Berechnet für $C_{10}H_{19}S_3O_6Na$	Gefunden
Na = 6,49 %	6,47 %.

Monokaliumdiäthyltrimethyltrimethylentrisulfon.

$$C_3S_3O_6.(CH_3)^3.(C_2H_5)^2K.$$

Wird die Mutterlauge des eben beschriebenen Natriumsalzes mit einer mässig konzentrierten Chlorkaliumlösung versetzt, so findet eine doppelte Umsetzung statt, im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{19}S_3O_6Na + KCl = C_{10}H_{19}S_3O_6K + NaCl,$$

und es scheidet sich das schwerer lösliche Kaliumsalz langsam in würfelförmigen Krystallen aus, welche sich sonst wie das Natriumsalz verhalten.

Analyse:

0,3153 gr des Salzes lieferten 0,0751 gr K_2SO_4, entsprechend 10,45 % K.

Berechnet für $(C_{10}S_3O_6H_{19}K)$	Gefunden
K = 10,54 %	10,45 %.

Monobromdiäthyltrimethylentrisulfon.

$$C_3S_3O_6(CH_3)^3.(C_2H_5)^2Br.$$

Der Methenyl-Wasserstoff des Diäthylderivates vom Trisulfon ist, wie durch Alkyl und Metall, auch durch Halogen ersetzbar. Man löst den Diäthylkörper in Essigsäure und fügt Bromwasser hinzu. Nach wiederholtem Umschütteln scheidet sich alsbald das Bromsubstitionsprodukt in weissen, büschelig gestellten Nädelchen ab, welche bei 221° unter Bräunung der Substanz schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz ist leicht lös-

lich in Alkohol, sehr gut in Benzol und Essigsäure, dagegen wenig in Aether. In Ammoniak und Alkalien findet auch Lösung des Bromkörpers statt, aber unter völliger Zerstörung des Moleküls. Es lässt sich dann in der Flüssigkeit Bromwasserstoff und Schwefelsäure nachweisen, dagegen durch Uebersättigen mit Säuren kein unverändertes Trisulfon abscheiden.

Analyse.

0,085 gr der Substanz ergaben 0,0387 gr Bromsilber, entsprechend 19,37 % Br.

0,085 gr der Substanz ergaben 0,1440 gr Baryumsulfat, entsprechend 23,29 % S.

Berechnet für $C_{10}H_{19}S_3O_6Br$			Gefunden
C =	120	= 29,19 %	—
S =	96	= 23,35 „	23,29 %
O =	96	= 23,35 „	—
H =	19	= 4,62 „	—
Br =	80	= 19,46 „	19,37 %
	411	99,97 %.	

Triallyltrimethyltrimethylentrisulfon.

$C_3S_3O_6.(CH_3)^3.(C_3H_5)^3$.

Bei Einhaltung der für die Aethylierung angegebenen Reaktionsbedingungen wirkt Allylbromid auf das Trimethyltrimethylentrisulfon ähnlich träge und unvollständig ein. Eine alkalisch-alkoholische Lösung des Trisulfons, mit überschüssigem Allylbromid geschüttelt, setzt innerhalb mehrerer Tage nur ganz geringe Mengen eines krystallinischen Produktes ab, die auch bei längerem Kochen des Gemisches am Rückflusskühler keine wesentliche Vermehrung erfahren. Trotzdem lässt sich aus der Mutterlauge durch Uebersättigen mit Säure kein unverändertes Trisulfon zurückge-

winnen, vielmehr werden beim Einengen der Flüssigkeit schmierige, verharzte Substanzen ausgeschieden, so dass die Annahme nahe liegt, es habe eine weitergehende Zersetzung stattgefunden.

Veranlassung zu derselben giebt allem Anscheine nach, wenn auch nicht ausschliesslich, die Anwesenheit des Alkohols. Denn wird, unter Fortlassung desselben, das Allylbromid direkt auf eine Lösung des Trisulfons in Natronlauge zur Einwirkung gebracht, dann geht die Reaktion in ganz kurzer Zeit zu Ende, und die Ausbeute ist eine wesentlich bessere, wenn auch nicht quantitative; geringe Mengen der verharzten Nebenprodukte werden immerhin noch gebildet.[1])

Das Produkt obiger Reaktion ist, gemäss der Analyse, ausschliesslich Triallylderivat. Niedrigere Homologe dieser Allylverbindung entstehen gleichzeitig nicht.

Analyse:

0,1343 gr Substanz gaben 0,2222 gr Kohlensäure, entsprechend 45,12 % C.

0,1343 gr Substanz gaben 0,0738 gr Wasser, entsprechend 6,10 % H.

0,1220 gr Substanz gaben 0,2148 gr $BaSO_4$, entsprechend 24,14 % S.

Berechnet für $C_{15}S_3O_6H_{24}$			Gefunden
C =	180 =	45,45 %	45,12 %
H =	24 =	6,06 „	6,10 „
S =	96 =	24,24 „	24,14 „
O =	96 =	24,24 „	—
	396	99,99 %.	

1) Der Gedanke läge danach nahe, dasselbe Verfahren auch bei der Aethylierung einzuschlagen. Allein der Versuch lehrt, dass bei dieser die Abwesenheit des Alkohols von keinem fördernden Einflusse ist; im Gegenteil: der Prozess wird noch mehr verlangsamt und die Ausbeute etwas schlechter.

Das Triallyltrimethyltrimethylentrisulfon ist in Benzol und Eisessig leicht, in Aether schwer löslich. Ziemlich schwer wird es auch nur von siedendem Alkohol aufgenommen, aus dem es beim Erkalten der Flüssigkeit in feinen weissen Nädelchen auskrystallisiert, welche einen Schmelzpunkt von 267° aufweisen. Von Alkalien, in denen es unlöslich ist, wird es auch bei längerem Kochen nicht verändert, auch nicht durch Schwefelsäure und gewöhnliche Salpetersäure. Dagegen bewirkt rauchende Salpetersäure leicht Oxydation. Beim Schütteln der essigsauren Lösung mit Bromwasser nimmt es, unter Auflösung der doppelten Bindung, Brom auf und bildet ein Bromadditionsprodukt.

Substitution der sauren Wasserstoffatome durch aromatische Radikale.

Während die aliphatischen Gruppen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sich immer schwieriger an Stelle der freien Wasserstoffatome in den Sulfonring einführen lassen, scheint bei der aromatischen Reihe eher das Entgegengesetzte der Fall zu sein. Schon das Benzylchlorid reagiert mit nahezu derselben Leichtigkeit, wie das Methyljodid, und ebenso energische und glatte Reaktionswirkung zeigen auch die kohlenstoffreicheren höheren Homologen desselben.

Tribenzyltrimethyltrimethylentrisulfon.

$$C_3 S_3 O_6 (CH_3)^3 . (C_6 H_5 . CH_2)^3.$$

Digeriert man die wässerig-alkoholische Lösung des Natriumsalzes vom Trimethyltrimethylentrisulfon mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Benzylchlorid und Natron-

lauge auf dem Wasserbade, so scheidet sich schon nach etwa einer halben Stunde rasch das krystallinische Reaktionsprodukt ab, dessen Menge sich bei Fortdauer des Erwärmens und Umschüttelns noch vermehrt. Die Ausbeute an dieser Masse beträgt schliesslich etwa die Hälfte des theoretischen Wertes. Wird dann aus der Mutterlauge der Alkohol und das überschüssige Benzylchlorid mittels Wasserdampfes abgetrieben, so hinterbleibt in der nunmehr wässerigen Flüssigkeit ein Harzkuchen, aus welchem durch Ausziehen mit Alkohol und Umkrystallisieren noch weitere Mengen des Körpers erhalten werden können. — Ganz erheblich besser und einfacher verläuft der Prozess, wenn das Gemisch nur in der Kälte in einem verschlossenen Kolben unter bisweiligem Durchschütteln etliche Tage sich überlassen wird; dann deckt sich der Gewinn an Material geradezu mit der theoretischen Berechnung.

Ausbeute-Bestimmung.

1,05 gr Trisulfon, in letztgenannter Weise behandelt, lieferten nach Verlauf einer Woche 2,057 gr Tribenzylprodukt.

Berechnet	Gefunden
2,075 gr	2,057 gr

Lässt man aus dem Reaktionsgemisch den Alkohol fort, so findet die Umsetzung zwar auch statt, aber langsamer, und die Ausbeute ist eine geringere. Niedere Substitutionsprodukte werden nicht gebildet.

Das Tribenzylderivat ist in Natronlauge gänzlich, in Wasser, Aether und Ligroin fast unlöslich, löst sich auch nur schwer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht hingegen in Benzol und Chloroform. Auch von Eisessig wird es beim Erwärmen ziemlich reichlich aufgenommen und dann beim Erkalten in schönen nadelförmigen Krystallen ausgeschieden. Sehr leicht erhält man es auch rein,

wenn man es aus der konzentrierten Benzollösung mittels Aether ausfällt. Dieses Verfahren, abwechselnd mit einer Umkrystallisation aus Alkohol zur Anwendung gebracht, liefert schliesslich feine, seidenglänzende Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 268°.

Wird die Substanz im Schwefelsäure- oder Oelbade nur ganz wenig über den Schmelzpunkt, etwa auf 270°, erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur in Fluss erhalten, so entwickelt sich in Strömen schweflige Säure, und es hinterbleibt ein dunkelbraunes, schmieriges Oel, aus dessen ätherischer Lösung sich keine Krystalle mehr abscheiden.

Analyse:

0,2650 gr der Substanz ergaben 0,5780 gr Kohlensäure, entsprechend 59,48 % C.

0,2650 gr der Substanz ergaben 0,1365 gr Wasser, entsprechend 5,72 % H.

0,1660 gr der Substanz lieferten 0,2120 gr Baryumsulfat, entsprechend 17,53 % S.

Berechnet für $(C_{27}S_3O_6H_{30})$			Gefunden
C =	324 =	59,34 %	59,48 %
H =	30 =	5,49 „	5,72 „
S =	96 =	17,58 „	17,53 „
O =	96 =	17,58 „	—
	546	99,99 %.	

Trinitrotribenzyltrimethyltrimethylentrisulfon.

$C_3S_3O_6(CH_3)^3.[C_6H_4(NO_2).CH_2]^3$.

Während das Tribenzylprodukt von Schwefelsäure nicht angegriffen, sondern nur gelöst wird, liefert es mit Salpetersäure unter gewissen Bedingungen ein Nitroderivat. Dasselbe scheidet sich beim Erwärmen des Tribenzyltrimethyltrimethylentrisulfons mit einem Ueberschuss eines Ge-

misches von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure 3 + 2 unter Schmelzen in öligen Tropfen ab, welche, in eine grössere Menge kalten Wassers eingetragen, zu einer krystallinischen Masse erstarren.

Aus mässig konzentrierter Essigsäure, welche das geeignetste Lösungsmittel zu seiner Reindarstellung ist, krystallisiert es in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Prismen, welche keinen eigentlichen Schmelzpunkt aufweisen, indem sie schon vor dem Schmelzen, oberhalb 132°, Zersetzung erleiden. Ausser in Eisessig ist der Körper auch in Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich, schwer dagegen in Alkohol und nahezu gar nicht in Wasser.

Die Analyse giebt für ein Trinitroderivat stimmende Werte:

Analyse:

0,1518 gr der Substanz gaben 0,1547 gr Baryumsulfat, entsprechend 14,00 % S.

I. 0,2653 gr lieferten 14,6 ccm Stickgas bei 16° C und 739 mm Druck = 6,232 % N.

II. 0,3157 gr lieferten 17,1 ccm Stickgas bei 20° C und 743 mm Druck = 6,051 % N.

Berechnet für $C_{27}H_{27}S_3O_{12}N_3$			Gefunden	
C = 324	= 47,57 %		—	
H = 27	= 3,96 „		—	
			I	II
N = 42	= 6,16 „		6,232 %	6,051 %
S = 96	= 14,09 „		14,00 %	
O = 192	= 28,18 „		—	
681	99,96 %.			

Die Eigenschaften des Nitrokörpers sprechen dafür, dass eine einheitliche Verbindung und nicht ein Gemenge von isomeren Trinitrosubstitutionsprodukten vorliegt. Indessen ist eine solche Möglichkeit doch nicht ausgeschlossen. — Die Nitroverbindung zeichnet sich aus durch grosse

Beständigkeit. Sie wird von Oxydationsmitteln kaum angegriffen. Selbst bei Einwirkung von Permanganat auf die heisse Lösung des Körpers in Eisessig bleibt der bei weitem grösste Teil der Substanz unverändert.

Mehrere Versuche, den Nitrokörper in ein Triamidoderivat umzuwandeln, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis, weil die gebildeten Reduktionsprodukte, deren Ausbeute zudem kaum nennenswert war, nicht krystallisiert erhalten werden konnten. —

Es sei an dieser Stelle auch noch eines Versuches gedacht, der durch Vermittelung von Benzalchlorid zu einem gechlorten Tribenzyltrimethyltrimethylentrisulfon führen sollte. Indessen, bei Einwirkung von Benzalchlorid auf das Trisulfon, wenigstens unter den für Benzylchlorid angegebenen Bedingungen, tritt die Reaktion nicht in der erwarteten Weise ein. Das dabei in Flocken sich abscheidende Produkt ist frei von Chlor; die Schwefelbestimmung ergiebt nur einen für das oben beschriebene Tribenzylderivat passenden Wert:

0,1427 gr des Reaktionsproduktes lieferten 0,1838 gr Baryumsulfat, entsprechend 17,69 % S.

(Berechnet auf $C_6H_9S_3O_6(C_7H_7)^3$: S = 17,58 %).

Trixylyltrimethyltrimethylentrisulfon.

$C_3S_3O_6(CH_3)^3.(CH_3.C_6H_4.CH_2)^3$.

Wird eine Lösung des Trimethyltrimethylentrisulfons in einer grösseren Menge Natronlauge mit einem Ueberschuss von o-Xylylbromid[1]) geschüttelt, so entsteht schon nach kurzer Zeit ein reichlicher krystallinischer Nieder-

1) Das o-Xylylbromid wurde nach Angabe von Schramm (Ber. XVIII, 1278) durch Eintröpfeln von 1 Molekül Brom in 1 Molekül wasserfreien o-Xylols, unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichts, und fraktionierte Destillation der zuvor über Chlorcalcium getrockneten gelblichen

schlag von Trixylyltrimethyltrimethylentrisulfon, der im Laufe von ein bis zwei Tagen noch zunimmt und schliesslich die theoretisch berechnete Ausbeute erreicht.

Ausbeute-Bestimmung:

12,0 gr Trisulfon lieferten nach 48 Stunden 25,45 gr Trixylylderivat. (Berechnet sind 25,5 gr).

Der in Wasser unlösliche Körper löst sich schwer in Alkohol und Aether, wird dagegen leicht von Benzol aufgenommen. Aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol, das für diesen Zweck am passendsten sich erweist, krystallisiert er in stern- und rosettenförmig gruppierten dicken Nadeln aus, welche bei 206° schmelzen.

Analyse:

0,1830 gr Substanz gaben 0,4080 gr Kohlensäure, entsprechend 60,76 % C.

0,1830 gr Substanz gaben 0,1050 gr Wasser, entsprechend 6,37 % H.

0,2010 gr Substanz lieferten 0,2380 gr Baryumsulfat, entsprechend 16,26 % S.

Berechnet für $C_{30}H_{36}S_3O_6$			Gefunden
C =	360 =	61,22 %	60,76 %
H =	36 =	6,12 „	6,37 „
S =	96 =	16,33 „	16,26 „
O =	96 =	16,33 „	—
	588	100,00 %.	

Von Alkalien wird der Trixylylkörper weder gelöst noch angegriffen, auch in der Wärme nicht; dagegen löst er sich, wie das Trisulfon selbst, ohne Zersetzung in heisser

---

Flüssigkeit dargestellt. — Das bei 215—225° übergehende Produkt greift — was Schramm in seiner Publikation verschweigt —, ebenso wie auch das o-Xylylenbromid, die Schleimhäute, besonders die der Augen, in allerheftigster Weise an.

Schwefelsäure, aus welcher er beim Verdünnen der Lösung wieder ausfällt. Durch Salpeter-Schwefelsäure wird er, wie das analoge Tribenzylderivat, nitriert.

Hexanitrotrixylyltrimethyltrimethylentrisulfon.

$$C_3S_3O_6.(CH_3)^3.[CH_3.C_6H_2(NO_2)^2.CH_2]^3.$$

Lässt man auf das Trixylyltrimethyltrimethylentrisulfon eine Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Salpetersäure im Ueberschuss unter öfterem Umschütteln einige Zeit bei Wasserbadtemperatur einwirken und trägt das Reaktionsprodukt in eine grössere Menge kalten Wassers ein, so erhält man eine krystallinische Masse, welche, nach dem Auswaschen aus mässig starker Essigsäure wiederholt umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte, mikroskopisch kleine Nädelchen darstellt. Die Substanz, die bei 191° unter lebhafter Gasentwicklung zu schmelzen beginnt, ist, wie in Wasser, so auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich, löst sich auch nur schwer in Benzol und Alkohol, dagegen verhältnismässig leicht in Eisessig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen aufgenommen. — Oxydationsmittel wirken auf die Substanz sehr wenig und langsam ein. — Reduktionsversuche führten, wie bei dem Trinitroderivate des Tribenzylsubstitutionsproduktes nicht zu krystallisierten Verbindungen.

Analyse:

0,1228 gr Substanz lieferten 0,1897 gr Kohlensäure, entsprechend 42,13 % C.

0,1228 gr Substanz lieferten 0,0410 gr Wasser, entsprechend 3,70 % H.

0,1955 gr der Substanz ergaben 0,1572 gr Baryumsulfat, entsprechend 11,04 % S.

0,2180 gr der Verbindung lieferten bei 24° und 744 mm Druck (Tension über KOH = 17,9) 19,4 ccm Stickgas = 9,81 % N.

Berechnet für $C_{30}H_{30}S_3O_{18}N_6$			Gefunden
C =	360	= 41,95 %	42,13 %
S =	96	= 11,18 „	11,04 „
O =	288	= 33,56 „	—
N =	84	= 9,79 „	9,81 „
H =	30	= 3,50 „	3,70 „
	858	99,98 %.	

Da sich die Wasserstoffatome der zwischen je zwei Sulfurylgruppen befindlichen Methanreste in den Trisulfonen verhältnismässig leicht — ähnlich wie beim Acetessigester — durch Halogen und durch Alkyl substituieren lassen, so liegt eigentlich die Vermutung nahe, dieselben würden in analoger Weise auch durch Säuregruppen ersetzt werden können. Allein alle darauf abzielenden Versuche lieferten ein rein negatives Resultat:

Das Kaliumsalz, ebenso das getrocknete, krystallwasserfreie Silbersalz reagieren weder mit Acetylchlorid, noch mit Benzoylchlorid, noch mit Pikrylchlorid in dem gewünschten Sinne. — Ebenso wenig, wie die Einführung eines Säureradikals, gelingt diejenige eines Säurerestes, z. B. des Essigsäurerestes — $CH_2 . COOR$, mit Hilfe von Aethylmonochloracetat. — Auch Monochloraceton bleibt ohne Einwirkung, desgleichen Benzolsulfochlorid, so dass man auf diesem Wege weder zu einem Sulfonketon:

$$C_6(SO_2)^3H_{11}K + Cl\ CH_2 - CO - CH_3$$

noch zu einem Tetrasulfon:

$$C_6(SO_2)^3H_{11}Ag + Cl\ SO_2 - C_6H_5$$

gelangen kann. Auch wenn man bei der Reaktion das Wasser sorgfältig ausschliesst, wird in den meisten Fällen,

bei gleichzeitiger Bildung von Chlorsilber etc., reines Trimethyltrimethylentrisulfon regeneriert.

Halogensubstitutionsprodukte.

Der Eintritt von Chlor und Brom in das Trimethyltrimethylentrisulfon an Stelle des Methenyl-Wasserstoffs erfolgt verhältnismässig leicht, derart, dass sogleich Trisubstitutionsprodukte gebildet werden, während halogenärmere Verbindungen dabei gar nicht entstehen. — Das Halogen ist nicht sehr fest gebunden und wird bei höherer Temperatur teilweise abgespalten.

Tribromtrimethyltrimethylentrisulfon.

$C_3 S_3 O_6 (CH_3)^3 Br_3$.

Da das Trimethyltrimethylentrisulfon in Essigsäure nur sehr wenig, in Mineralsäuren aber ganz unlöslich ist, so muss das Brom direkt auf die feinverteilte Substanz zur Einwirkung gebracht werden. Dies wird dadurch erreicht, dass man aus einer Lösung seines Kaliumsalzes das Sulfon mittels verdünnter Salzsäure abscheidet und dann sogleich ein grösseres Quantum frisch bereiteten Bromwassers hinzufügt, das Gemisch eine Reihe von Tagen öfters tüchtig durchschüttelt und so lange weitere Mengen Bromwassers hinzufügt, bis auch beim längeren Stehen im Sonnenlicht keine Entfärbung der Flüssigkeit mehr bemerkbar wird.

Das gut ausgewaschene Reaktionsprodukt, an der Luft getrocknet, bildet, aus Essigsäure (bei Vermeidung zu langen Kochens) umkrystallisiert, gut ausgebildete Prismen, welche bei 240° unter Entwicklung von Bromdämpfen

schmelzen. Ausser in Eisessig ist dieser Bromkörper auch in Chloroform und Benzol ziemlich gut löslich, weniger in Alkohol und fast gar nicht in Aether. — Die Benzollösung färbt sich rasch dunkelgelb; auf Zugabe von absolutem Alkohol verschwindet die gelbe Farbe für einige Zeit, dabei macht sich Aldehydgeruch bemerkbar, es wird also Brom abgespalten und durch dieses der Alkohol oxydiert. Gegen Alkalien, kaustische und kohlensaure, auch gegen Ammoniak ist das Tribromid wenig beständig. Es wird von denselben beim Erwärmen gelöst, wobei völliger Zerfall unter Abspaltung von Schwefelsäure und Bromwasserstoff eintritt. Aus der alkalischen Lösung wird beim Ansäuern kein unverändertes Sulfon mehr abgeschieden, wie es bei der Zersetzung von anderen Bromderivaten von Sulfonen der Fall ist.[1])

Analyse:

I. 0,1537 gr des ursprünglichen Produkts gaben 0,2692 gr Ag Br, entsprechend 46,84 % Br und 0,2052 gr $BaSO_4$, entsprechend 18,33 % S.

II. 0,1623 gr des umkrystallisierten Körpers gaben 0,1792 gr Ag Br, entsprechend 46,97 % Br und 0,2212 gr $BaSO_4$, entsprechend 18,71 % S.

0,1702 gr d. umkrystallisierten Körpers lieferten 0,0897 gr CO_2, entsprechend 14,37 % C und 0,0340 gr H_2O, entsprechend 2,21 % H.

Berechnet für $C_6S_3O_6H_9Br_3$			Gefunden	
C = 72	= 14,07 %		14,37 %	
			I	II
S = 96	= 18,78 „		18,33 %	18,71 %
O = 96	= 18,78 „		—	
H = 9	= 1,75 „		2,21 %	
Br = 240	= 46,78 „		46,84 %	46,97 %
513	100,02 %.			

1) vergl. Fromm, Annal. Chem. 253, 143.

Trichlortrimethyltrimethylentrisulfon.

$C_3 S_3 O_6 (CH_3)^3 Cl_3$.

In ähnlicher Weise, wie das Tribromid, erhält man das Trichlorsubstitutionsprodukt, wenn man auf in salzsaurem Wasser feinverteiltes Trisulfon einige Zeit unter öfterem Umschütteln einen kräftigen Chlorstrom wirken lässt und diese Operation erforderlichenfalls wiederholt, sofern bei längerem Stehen im direkten Sonnenlicht die gelbe Farbe der Flüssigkeit noch verschwindet. — Es ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in Benzol und Aether, aber ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert es in fast zolllangen, glänzend weissen, spiessigen Nadeln, welche bei 270° unter Gasentwicklung schmelzen. Durch Alkalien und Ammoniak wird es ebenso, wie der analoge Bromkörper, unter Abspaltung von Schwefelsäure völlig zerlegt.

Analyse:

0,1975 gr Substanz lieferten 0,2230 gr Chlorsilber, entsprechend 27,92 % Cl und 0,3642 gr Baryumsulfat, entsprechend 25,33 % S.

I. 0,1806 gr Substanz gaben 0,1274 gr Kohlensäure = 19,23 % C und 0,0420 gr Wasser = 2,58 % H.

II. 0,2467 gr Substanz gaben 0,1730 gr Kohlensäure = 19,12 % C und 0,0535 gr Wasser = 2,40 % H.

Berechnet für $C_6 S_3 O_6 H_9 Cl_3$			Gefunden	
			I	II
C =	72 =	18,97 %	19,23 %	19,12 %
S =	96 =	25,29 „	25,33 %	
O =	96 =	25,29 „	—	—
H =	9 =	2,37 „	2,58 %	2,40 %
Cl =	106,5 =	28,06 „	27,92 %	
	379,5	99,98 %.		

Zusammenstellung

der hauptsächlichen Resultate.

1. Die Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde verläuft genau so, wie die des Trithioformaldehyds:

   Bei Anwendung von saurer Permanganatlösung wird immer nur **ein** Trisulfon (neben **einem** Disulfonsulfid erhalten.

2. Die beiden isomeren Trithioaldehyde liefern hierbei ein und daselbe Trisulfon.

3. Die Wasserstoffatome der drei Methenylgruppen des Trisulfons besitzen saure Eigenschaften.

4. Unter dem acidifierenden Einflusse der Sulfurylgruppen in ringförmiger Bindung ist, wie beim Trimethylentrisulfon, eines der vorhandenen sauren Wasserstoffatome durch Metall ersetzbar, wobei gut krystallisierende Salze erhalten werden.

5. Die drei vorhandenen Wasserstoffatome sind durch Alkyl — (besonders leicht durch aromatische Gruppen) — substituierbar. Der Austausch erfolgt meist successive, und um so schwieriger, je kohlenstoffreicher der Substituent ist.

6. Eine Substitution der sauren Wasserstoffatome durch Säureradikale, Säurereste oder Ketonreste, — in der

Weise, wie es bei dem Acetessig- und Malonsäureester oder dem Desoxybenzoin (Desylsäuren) leicht gelingt, — lässt sich nicht erzielen.

7. Auch durch Chlor und Brom werden, in Uebereinstimmung mit dem Trisulfon aus Trithioformaldehyd, sämtliche Methenylwasserstoffatome, und zwar gleichzeitig, ersetzt, unter Bildung von trihalogenisierten Sulfonen welche durch Alkalien, selbst schon durch Ammoniak, vollständig zersetzt werden.

Berichtigung.

Seite 31 statt Mónobromdiäthyltrimethylentrisulfon lies Monobromdiäthyltrimethyltrimethylentrisulfon.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der medizinischen Fakultät zu Freiburg i. Br. auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Baumann zur Ausführung gebracht.

Es sei mir verstattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit bereitwilligst gewährte Belehrung und Unterstützung meinen lebhaften und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Mannheim, Frühjahr 1894.

Ernst Lomnitz.